

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM PLAZMOCHEMICKÉ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV NA
BRONZU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETRA FOJTÍKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM PLAZMOCHEMICKÉ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV NA BRONZU

STUDY OF PLASMACHEMICAL REDUCTION OF CORROSIVE LAYERS ON BRONZE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETRA FOJTÍKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0255/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Petra Fojtíková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce:	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce:		

Název bakalářské práce:

Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu

Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s principem plazmochemické redukce a s experimentálním zařízením
- příprava modelových vzorků korozních vrstev
- studium vlivu podmínek výboje na proces redukce a jeho monitorování

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Petra Fojtíková
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Jednou z významných etap historie lidstva je bezesporu doba bronzová, na našem území datována 1900 – 800 př. n. l. V této době bylo vyráběno mnoho předmětů z bronzu, např. meče, kopí, dýky, ozdoby, šperky. Tyto artefakty jsou dnes nacházeny archeology při vykopávkách po celém světě. V průběhu let docházelo k působení rozmanitých druhů látek a prostředí a výsledkem je rozsáhlá koroze použitého materiálu. Abychom mohli lépe pochopit kulturu a zvyky našich předků, je nezbytné důkladné odstranění koroze a prozkoumání těchto předmětů.

V této bakalářské práci se zabýváme odstraňováním modelových korozních vrstev bronzu redukcí nízkoteplotním vodíkovým plazmatem. Metoda plazmochemické redukce se vyvinula v osmdesátých letech minulého století a v současnosti se dále rychle rozvíjí. Bohužel mechanismus procesu není doposud přesně znám.

Příprava modelové korozní vrstvy probíhala následujícím způsobem: bronzové kvádry (hmotnost cca 80 g) byly obroušeny na elektrické brusce (byl použit brusný papír 280 a poté 600). Takto ošetřené vzorky byly opláchnuty ethanolem, osušeny fénem a vloženy do uzavíratelných igelitových pytlíků. Na dno exsikátoru byla umístěna Petriho miska a do ní bylo nalito 20 ml kyseliny chlorovodíkové. Nad miskou se nacházel děrovaný keramický rošt, na který byly umístěny vzorky. Uzavřený exsikátor se během korodování nacházel ve tmě při laboratorní teplotě. Pro urychlení korozního procesu byly vzorky v exsikátoru ještě přímo pokapány kyselinou chlorovodíkovou.

Plazmochemické ošetření probíhalo ve válcovém reaktoru z křemenného skla s vně umístěnými měděnými elektrodami. Byl použit RF (13,54 MHz) nízkotlaký výboj ve vodíku. Pro každý vzorek byly voleny jiné podmínky: výkon (50 – 300 W), pulzní (střídá 10 - 25 %) nebo kontinuální režim. Během redukce byla pomocí optické emisní spektroskopie sledována závislost intenzity záření OH^\cdot radikálu na čase. Pokles na 1/10 maximální hodnoty byl impulsem k ukončení experimentu. V závislosti na tomto kritériu byla doba ošetřování vzorků v rozmezí 30 – 80 minut.

Koroze byla odstraňována ze 7 vzorků. Před vložením do reaktoru byly všechny vzorky pokryty korozí sytě zelené barvy s dobře viditelnou krystalickou strukturou. Po ošetření byla barva tmavě černá a po ponechání na vzduchu začal povrch zelenat, na některých vzorcích byl pozorován bílý a žlutý nádech. Nejlépe odstranitelná vrstva byla na vzorcích č. 1 a 5, kde docházelo k samovolnému odpadávání. U těchto dvou vzorků byl aplikován pulzní režim 10 % a výkony 200 a 300 W. Povrchová vrstva u vzorků ošetřovaných pulzním režimem 25 % byla lehce odstranitelná špachtlí.

Práce prokázala použitelnost vodíkového RF plazmatu v pulzním módu pro odstraňování koroze z bronzových předmětů. Další práce bude zaměřena zejména na optimalizaci podmínek plazmochemického procesu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bronz, koroze, plazmochemická redukce, optická emisní spektrometrie

ABSTRACT

One of the important stages of the human history is certainly Bronze Age, on our territory dated 1900 - 800 BC. At that times, it was produced many objects of bronze, such as swords, spears, daggers, ornaments, jewelry. These artifacts are now found by archaeologists in excavations around the whole world. During the years there was an exposure to various types of substances and the environment and result in extensive corrosion of the used materials. To better understand the culture and traditions of our ancestors, it is necessary to carefully eliminate the corrosion and thorough inspection of these subjects.

In this work, we consider the model corrosion layers removal by reduction in low temperature hydrogen plasma. Plasma chemical reduction method was developed during the eighties years of last century and currently is further rapidly improved. Unfortunately, the process mechanism is not yet precisely known.

Preparation of model corrosion layers were as follows: bronze blocks (weight approximately 80 g) were sharpend by electrical grinding machine (used paper 280 and then 600). Thus treated samples were rinsed in ethanol, dried by hot dryer and stored in plastic bags. A Petri dish was placed at the bottom of the desiccator and it was poured by 20 ml of concentrated hydrochloric acid. Above the bowl has punched ceramic grid, on which the samples were placed. Closed desiccator was placed in darkness at the ambient laboratory temperature. To accelerate the samples corrosion process in a desiccator, the samples were sprinkled with acid.

Plasma chemical treatment was carried out in a cylindrical reactor of quartz glass with outer copper electrodes. The RF (13.54 MHz) capacitively coupled plasma was used for the samples treatment. For each sample have been selected specific conditions: power (50 - 300 W), pulse (duty cycle of 10 – 25 %) or continuous mode. The optical emission spectroscopy monitored dependence of OH^- intensity during the reduction. The decrease to the 1/10 of the maximum value leads to end the experiment. Based on this criterion, the treatment time of samples was in the range of 30 - 80 minutes.

Corrosion has been removed from 7 samples. All the samples were covered by corrosion deep green color with a clearly visible crystalline structure before their inserting into the reactor. After the treatment, the color was dark black, and after leaving the air began to surface green, in some samples was observed in white and yellow tint. Surface top layer was removed on samples 1 and 5, where spontaneous dropout was reached. The pulse mode with duty cycle of 10 % and the powers of 200 and 300 W were applied for these two samples. The surface layer of samples treated with pulsed mode of 25 % was easily removable by spatula.

The work demonstrated the applicability of hydrogen RF plasma in pulsed mode for the corrosion removal from bronze samples. The further work will be focused on the optimal treatment conditions search.

KEYWORDS

Bronze, corrosion, plasma chemical reduction, optical emission spectroscopy

FOJTÍKOVÁ, P. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomhle místě bych chtěla především poděkovat vedoucímu své bakalářské práce doc. RNDr. Františku Krčmovi Ph.D za vedení, ochotnou spolupráci při řešení problémů a cenné rady.

Ing. Věře Sázavské za praktické rady a odbornou pomoc při vedení.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	BRONZ	9
2.1.1	Historie	9
2.1.2	Použití	9
2.1.3	Druhy bronzu	10
2.1.4	Koroze bronzu	10
2.2	KOROZE	10
2.2.1	Dělení koroze	11
2.2.2	Chemická	11
2.2.3	Elektrochemická	11
2.2.4	Rovnoměrná	12
2.2.5	Nerovnoměrná	12
2.2.6	Atmosférická	14
2.2.7	Půdní	15
2.2.8	Vodní	15
2.3	PLAZMA	15
2.3.1	Vlastnosti (podmínky udržení ideálního plazmatu)	16
2.3.2	Vznik	16
2.3.3	Výskyt	16
2.3.4	Druhy plazmatu	16
2.3.5	Procesy v plazmatu	17
2.4	OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	18
2.4.1	Optický spektrometr	18
2.4.2	Stanovení rotační teploty	19
3	PRAKTICKÁ ČÁST	21
3.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	21
3.1.1	Broušení vzorků	21
3.1.2	Materiálová charakterizace použitého bronzu	21
3.1.3	Tvorba korozní vrstvy	22
3.2	REDUKCE PLAZMATEM	23
3.2.1	Popis aparatury	23
4	VÝSLEDKY	25
4.1	VZOREK 1 - 250 W, PULZNÍ REŽIM (25 %)	25
4.2	VZOREK 2 - 200 W, PULZNÍ REŽIM (25 %)	26
4.3	VZOREK 3 - 100 W, PULZNÍ REŽIM (25 %)	27
4.4	VZOREK 4 - 50 W, PULZNÍ REŽIM (25 %)	28
4.5	VZOREK 5 - 300 W, PULZNÍ REŽIM (10 %)	29
4.6	VZOREK 6 - 200 W, PULZNÍ REŽIM (10 %)	30
4.7	VZOREK 7 - 50 W, KONTINUÁLNÍ REŽIM	31
5	ZÁVĚR	32

6	LITERATURA	33
7	PŘÍLOHY	34

1 ÚVOD

Vznik koroze, průběh korozních procesů a následné vytváření korozních vrstev je obecně velmi složitou problematikou. U železa jsou mechanismy těchto procesů poměrně dobře prostudovány. Nyní jsou vyvíjeny technologie pro ošetření bronzových a měděných artefaktů. Na ošetření bronzových předmětů jsou kladeny vysoké požadavky, přičemž je zvláště žádoucí, aby byla zachována povrchová vrstva patiny oxidu měďnatého. Zachování patiny má často především estetické důvody. A právě studium plazmochemické redukce korozních produktů bronzu je předmětem této bakalářské práce [1].

Bylo zjištěno, že velmi účinnou metodou je plazmochemická redukce vodíkem za sníženého tlaku.

Jako první tuto metodu použila skupina kolem Danielse, která se zabývala odstraňováním organických nečistot z papíru a redukcí korozních sloučenin stříbra. Ke své práci využívali nízkotlakého výboje buzeného ve skleněném reaktoru mezi dvěma paralelními elektrodami. Tlak v reaktoru se pohyboval od 6 do 30 Pa a pracovní teplota byla naměřena kolem 150 °C. V roce 1980 prof. Vepřek (univerzita v Zürichu) použil nízkotlaký výboj buzený dvojicí elektrod, umístěných vně válce o rozměrech 150 x 40 cm. Teplota ošetřovaných železných předmětů byla kolem 500 °C a tlak 60 – 130 Pa [1].

V současné době se pracovní podmínky při plazmochemické redukcí liší od standardního postupu prof. Vepřeka. Geometrie reaktoru zůstává přibližně totožná. K redukcí je často využíván čistý vodíkový výboj, buzený radiofrekvenčně nebo mikrovlnně. Proces je možné sledovat na základě měření optických emisních spekter, konkrétně měřením poklesu intenzity OH^- radikálů, které jsou indikátorem probíhajícího procesu. Při poklesu této intenzity na desetinu původní hodnoty je možné považovat redukční proces za ukončený.

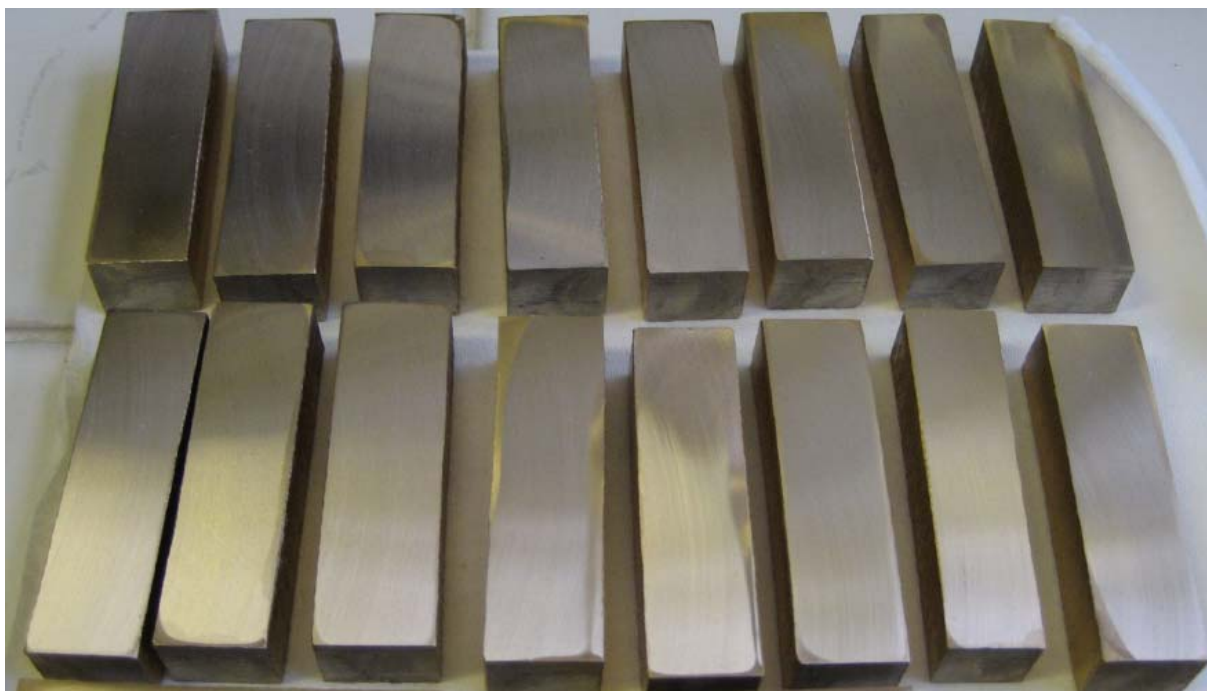
Mezi hlavní výhody plazmochemické redukce patří skutečnost, že touto metodou lze relativně snadno ošetřit předměty větších objemů nebo i více předmětů najednou. Ošetření v plazmatu má pozitivní vliv na následné mechanické odstraňování vnějších korozních vrstev. Další výhodou je možnost šetrného ošetření členitých materiálů s jemným reliéfem nebo dutých materiálů, které se běžným mechanickým způsobem ošetřují velice nesnadno. V závislosti na typu materiálu může docházet i k úplné redukcí na kov [1].

Nízkotlaká plazmochemická redukce je vhodnou metodou při odstraňování koroze bronzu. Je nezbytné prozkoumat rozmanité podmínky ošetření a najít optimální kombinaci tak, aby bylo dosaženo požadovaného odstranění koroze a zároveň, aby bylo možné tuto metodu aplikovat na reálné archeologické artefakty.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Bronz

Bronz je kovový materiál, slitina mědi a nějakého dalšího barevného kovu. V obecném slova smyslu je to slitina mědi a cínu (cínové bronzы) [2]. Cínovým bronzem je nazývána slitina, která má obsah Cu + Sn minimálně 99,3 %. Je-li cín nahrazen jiným kovem, dostává bronz název podle tohoto kovu, např. hliníkový bronz [3]. Starší český název pro bronz je spěš [2]. Bronzy se zpracovávají tvářením (do 8 % Sn) i odléváním (nad 8 % Sn) [4].



Obr. 1 Bronzové vzorky

2.1.1 Historie

Bronz a jeho vlastnosti byly objeveny již v pravěku, pro dominantní použití při výrobě nástrojů, zbraní, ozdob i jiných předmětů se dokonce jedna epocha pravěku nazývá dobou bronzovou. Objev bronzu znamenal velký technologický pokrok ve výrobě nástrojů a zbraní. Proti čistým kovům se bronz totiž vyznačuje vyšší tvrdostí. Dnes se bronz využívá jen pro speciální účely (např. výroba medailí) a v sochařství [2].

2.1.2 Použití

Tvářené cínové bronzы se používají tam, kde z hlediska pevnosti a korozní odolnosti nestačí mosaz. Dodávají se jako plechy, pásy, dráty, tyče a trubky podle potřeby ve všech stavech. Jsou to slitiny s 1 až 8 % cínu. Slitiny s nižším obsahem cínu se používají na různé výrobky v elektrotechnice a v chemickém průmyslu, slitiny s vyšším obsahem cínu např. na výrobu pružin pro korozní prostředí.

Slévárenské bronzы se používají častěji než tvářené. Odlitky se používají tam, kde se požaduje velmi dobrá kombinace pevnosti a korozní odolnosti. Nejčastěji se jedná o slitiny s 10 – 12 % cínu. Využití nacházejí jako kryty čerpadel, ozubená kola, popř. pouzdra ložisek. Slitiny s vyšším obsahem cínu se používají spíše pro speciální účely.

Slitina s cca 20 % cínu se nazývá zvonovina, vyznačuje se jasným zvukem, a používá se k odlévání zvonů. Dnes již historickou slitinou je dělovina (cca 11 % Sn) používaná k odlévání děl a jiných zbraní. Zrcadlovinu je bronz s 30 – 33 % cínu, který se používal k výrobě optických zrcadel při konstrukci přesných přístrojů [3].

2.1.3 Druhy bronzu

Červené bronzы vznikají částečnou náhradou drahého cínu u cínových bronzů zinkem. Jedná se tedy o slitiny Cu-Sn-Zn-(Pb). Mají dobré slévárenské vlastnosti a přísada olova zlepšuje obrobiteľnosť.

Hliníkové bronzы jsou slitiny mědi s hliníkem, případně ještě dalšími kovy (Fe, Ni a Mn). Tyto slitiny lze tepelně zpracovávat (kalení a popouštění) a tak dosáhnout pevnosti až 1000 MPa. Mají výbornou korozní odolnost a dobré tvářecí vlastnosti. Jsou nejiskřivé, takže jsou vhodné do výbušných prostředí.

Olovené (cínoolovené) bronzы jsou slitiny Cu-Pb nebo Cu-Sn-Pb. Mohou obsahovat až 30 % olova. Jedná se o materiály s vynikajícími kluznými vlastnostmi, takže se hodí na výrobu ložisek. Obvykle se nanášejí v tenké vrstvě na nosnou ocelovou část ložiska.

Beryliové bronzы obsahují až 2 % Be. Jsou precipitačně vytvrditelné, čímž lze dosáhnout pevnosti až 1300 MPa. Jedná se o vynikající pružinové materiály. Další výhodou je jejich nejiskřivost. Nevýhodou je toxicita beryllia [4].

2.1.4 Koroze bronzu

Za korozi bronzu považujeme vznik patiny a poté možný vznik bronzové nemoci tzv. bronzového moru. Patina je film na povrchu kovu, zejména na mědi, který vzniká díky atmosférickým vlivům. Složení této patiny kolísá podle různých místních atmosférických podmínek. V průmyslových a městských atmosférách se skládá hlavně ze zásaditého síranu měďnatého, zatímco v normálním venkovském prostředí ze zásaditého uhličitanu měďnatého. Vzniká také v půdě působením korozních látek na kovové artefakty. Pokud je patina rovnoměrná (vyskytuje se na malých předmětech) má ochranný charakter a zabraňuje tedy vzniku další koroze. Jakékoliv povrchové mechanické poškození se brzy upraví obnovenou tvorbou patiny. Může však vzniknout i porézní vrstva, která má za následek postupné znehodnocení bronzu.

Patina je strukturně i barevně velmi rozmanitá [5].

2.2 Koroze

Pojem koroze je dnes velmi často zaměňován s pojmem rezivění. Rezivění je však specifickým druhem koroze, který se týká pouze železa.

Pod pojmem koroze obecně rozumíme chemický nebo chemicko - fyzikální proces interakce kovu s prostředím, který zapříčiňuje tvorbu korozních produktů a důsledkem je ovlivnění spolehlivosti výrobku na určité hladině pravděpodobnosti [6].

V dnešní době je koroze velkým problémem, jak ve velkých firmách a podnicích, tak v domácnostech. Škody, které ročně způsobí koroze jsou v České republice odhadovány na 12 – 15 miliard Kč [6].

Náklady na odstranění koroze lze rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé náklady jsou například peníze vynaložené na úpravu a natření napadené plechové části zařízení. Nepřímé náklady jsou způsobeny ztrátami, které firmě vzniknou v souvislosti s nemožností používání tohoto zařízení během oprav. Tyto nepřímé náklady jsou obvykle daleko větší než přímé [2].

2.2.1 Dělení koroze

Abychom pochopili strukturu koroze a zvolili nejlepší způsob ochrany, je potřeba zjistit, o jaký druh koroze se jedná. Korozi můžeme dělit podle mnoha aspektů např. podle rozsahu poškození, podmínek vzniku, korodujícího materiálu, místa vzniku aj. Nejčastější a s nejširším záběrem technicky významných projevů koroze je následující dělení [7]:

Podle vzniku:

- a) *chemická*
- b) *elektrochemická*

Podle druhu korozního napadení:

- a) *rovnoměrná*
- b) *nerovnoměrná*
 - *bodová, důlková*
 - *nitková*
 - *podpovrchová*
 - *selektivní*
 - *mezikrystalová*
 - *transkrystalová*

Podle druhu korozního prostředí:

- a) *atmosférická*
- b) *vodní*
- c) *půdní*

2.2.2 Chemická

K chemické korozi náleží pochody vznikající při přímém chemickém vzájemném působení kovů a prostředí, při nichž nevzniká elektrický proud. Příkladem je např. oxidace železa při vysokých teplotách.

Chemická koroze se řídí základními zákony chemické kinetiky a zahrnuje případy koroze v neelektrolytech a suchých plynech za vysokých teplot [8].

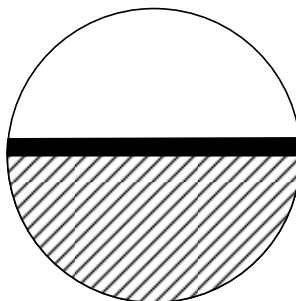
2.2.3 Elektrochemická

Druhou skupinu tvoří elektrochemické pochody, při nichž dochází ke vzniku elektrochemických článků a tedy elektrického proudu, což má za následek rozrušení kovů. Tento elektrochemický pochod probíhá jen za přítomnosti elektrolytu. Elektrolyt může vytvořit vrstva vlhkosti na povrchu kovů v prostředí s velkou vlhkostí vzduchu. Atmosférická koroze náleží tedy k elektrochemické korozi [8].

Každá elektrochemická korozní reakce v sobě zahrnuje dvě reakce dílčí – anodickou a katodickou, jde tedy o reakci oxidačně redukční. Anodická reakce odpovídá oxidaci kovu a tedy vlastní korozi. Katodická reakce odpovídá redukci některé oxidující složky obsažené v roztoku [9].

2.2.4 Rovnoměrná

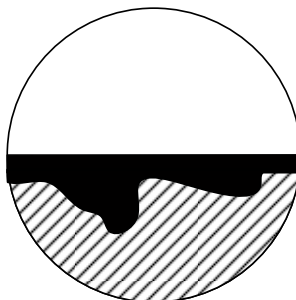
Rovnoměrnou korozi se rozumí rovnoměrné napadení se stejnou korozní rychlostí na celém povrchu, který je ve styku s korozním prostředím. Postup rovnoměrné koroze je velmi snadno kontrolovatelný a předvídatelný. Z hlediska rozsahu v průmyslové praxi jde o nejrozšířenější druh koroze [2, 6].



Obr. 2 *Rovnoměrná koroze*

2.2.5 Nerovnoměrná

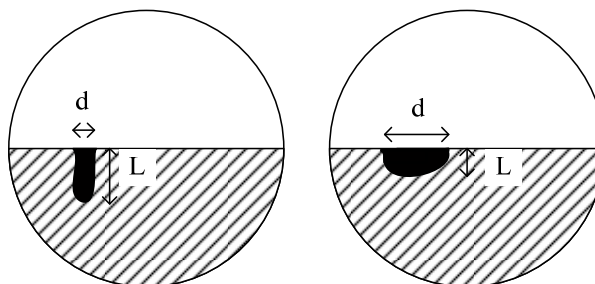
Vzniknou-li v korozním systému heterogenity, a to buď na straně prostředí, nebo na straně materiálu, může koroze probíhat nerovnoměrně. Na rozdíl od rovnoměrného napadení se výskyt nerovnoměrných forem koroze hůře předpovídá a k selhání výrobku dochází zpravidla v kratší době [2].



Obr. 3 *Nerovnoměrná koroze*

Bodová „pitting“, důlková

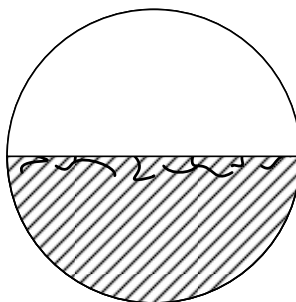
Místní zvýšení aktivity kovového povrchu nebo korozních zplodin se projevují bodovým nebo důlkovým napadením. Důlková koroze ($d > L$) je zvláštním druhem bodové koroze ($d < L$). Tímto druhem nerovnoměrné koroze bývá sice zasažena jen malá část povrchu, ale napadení proniká do značné hloubky. Konečným výsledkem je proděravění kovového materiálu [6, 9].



Obr. 4 *Bodová a důlková koroze*

Nitková

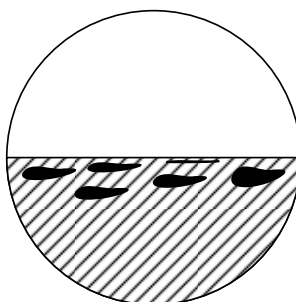
Koroze, která vzniká pod ochrannými, hlavně organickými povlaky. Neproniká do hloubky kovu, ale sleduje jeho povrch. Příčinou je proniknutí koroze ke kovu ojedinělým pórem v povlaku. Pro pomalý přívod korozního prostředí vzniká poměrně malé množství korozních produktů, které odtrhávají povlak od kovu v místě nejmenší soudržnosti [9].



Obr. 5 *Nitková koroze*

Podpovrchová

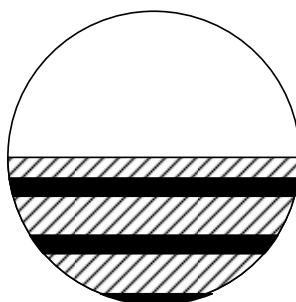
Při podpovrchové korozi, metalograficky zjistitelné na kolmém řezu povrchu, bývá porušení vnitřní části kovu rozsáhlejší než porušení na povrchu. Vzniklé korozní produkty mohou být spojeny s povrchem kovu nebo tvořit podpovrchové pásmo bez zjevného spojení s povrchem [9].



Obr. 6 *Podpovrchová koroze*

Selektivní

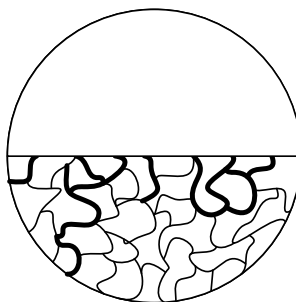
Slitiny s dvou a vícefázovou strukturou korodují tím způsobem, že korozní napadení se soustřeďuje jen na jednu fázi. Jestliže korodující fáze tvoří takovou část struktury, že umožňuje i jen mechanické odstraňování zbývajících fází, vzniká obvykle rovnoměrné korozní napadení. V případě, že korodující fáze je ve struktuře přítomna v menším množství, vzniká korozní napadení selektivní a jeho tvar je závislý na tvaru a rozložení korodující fáze [9].



Obr. 7 *Selektivní koroze*

Mezikrystalová

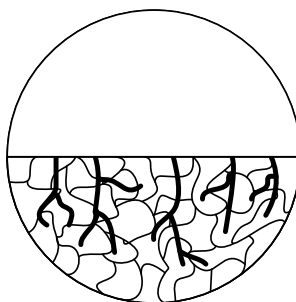
Podstatně rychlejší korozi hranic zrn než korozi vlastního zrna vzniká mezikrystalové napadení doprovázené zhoršením mechanických vlastností převážně slitin. Koroze může probíhat po hranicích všech zrn nebo jen některých. Napadení může být taky plošně omezeno a vytvářet shluky vlivem nehomogenity prostředí nebo vlivem odlišnosti vlastností hranic zrn v určité oblasti kovu [6, 9].



Obr. 8 *Mezikrystalová koroze*

Transkrystalová

Koroze, kdy vzniká síť značně rozvětvených trhlinek procházejících přímo jednotlivými zrny [9].



Obr. 9 *Transkrystalová koroze*

2.2.6 Atmosférická

Atmosférická koroze je zvláštní případ elektrochemické koroze, kdy korozní děj probíhá ve vrstvičce nebo v kapce vody na povrchu kovu [8].

Většina kovových výrobků plní svou funkci v atmosféře; proto se tento druh koroze vyskytuje v největším rozsahu. První z vlivů, které spolupůsobí na atmosférické korozi, jsou klimatické podmínky dané vlhkostí, teplotou vzduchu a znečištěním. Tím je dán i elektrochemický charakter této koroze. Korozní děj probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody, nasycenou rozpustnými složkami atmosféry (hlavně oxid siřičitý, oxid uhelnatý, amoniak, chlorovodík, aerosoly). Tento vodní film o tloušťce 50 až 150 mikrometrů vzniká kondenzací vodních par, obsažených ve vzduchu, jeho vznik je podmíněn relativní vlhkostí vzduchu. Je-li povrch kovu drsný a pokrytý prachem a nečistotami, tvoří se vodní film při nižší relativní vlhkosti, asi kolem 60 %, a nazývá se kritická relativní vlhkost. Důležitý význam má i kyslík, který proniká tenkým filmem a účastní se katodické reakce jako depolarizátor, čili urychluje korozi.

Důležitým faktorem je i vliv teploty. Při nízkých teplotách se atmosférická koroze zastavuje zmrznutím elektrolytu. Při vzrůstající teplotě vzrůstá i rychlost koroze [2].

2.2.7 Půdní

Ve své podstatě je to koroze ve vodách různého složení. Půda se skládá z plynné, kapalné a tuhé fáze. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze půdy, která jí dává elektrickou vodivost. Z plynné fáze se uplatňuje opět kyslík jako depolarizátor [2].

2.2.8 Vodní

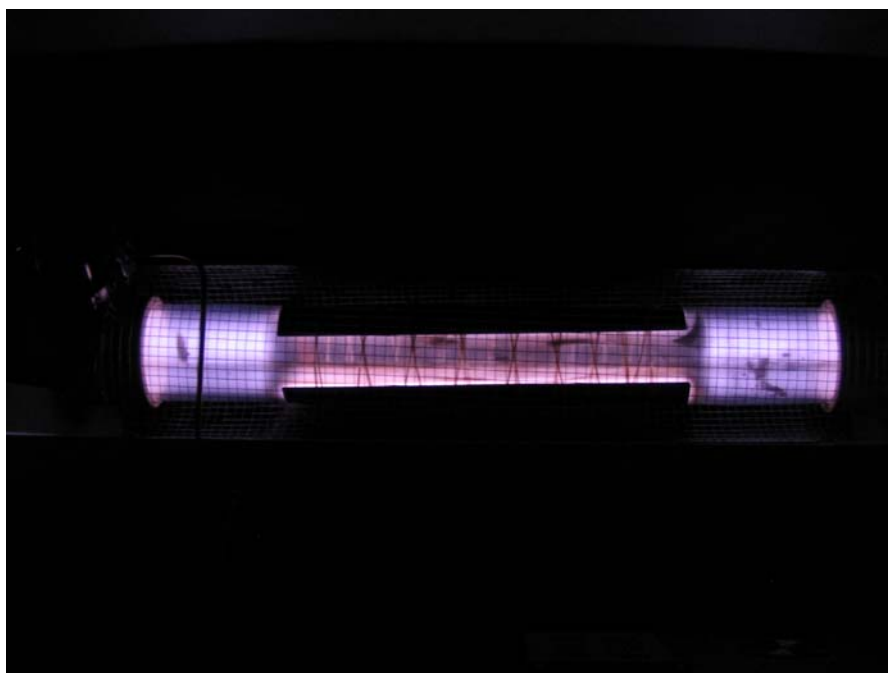
Z oblasti koroze v kapalinách má největší význam koroze ve vodách. Do styku s vodou přicházejí vodní stroje, stroje a zařízení na výrobu páry, chladicí systémy motorů, kompresorů a jiných strojů, rozvodná potrubí a armatury pitných a průmyslových vod atd. Agresivita vod z hlediska koroze je kromě tvrdosti závislá na hodnotě pH, na množství plynů (hlavně kyslíku) rozpuštěných ve vodě, na teplotě a proudění vody. Kyslík se v průběhu elektrochemické koroze uplatňuje opět jako depolarizátor. Vody pro průmyslové účely se změkčují, chemicky upravují a odplyňují [2].

2.3 Plazma

Plazma je někdy popisováno jako čtvrté skupenství hmoty. Defínuje se jako kvazineutrální soubor částic s volnými nosiči nábojů, který vykazuje kolektivní chování. Kvazineutrální znamená, že v průměru obsahuje stejné množství kladných a záporných částic [10]. Kolektivním chováním bývá zpravidla myšlen vztah vůči vnějšímu elektromagnetickému poli. Záporné částice se pohybují jedním směrem, kladné pak směrem opačným [11]. Navenek se plazma jeví jako nenabitá tekutina. Plazma je vodivé a silně reaguje na elektrická a magnetická pole [10].

Plazma obsahuje tři typy částic:

- Ng, NN.....neutrální molekuly
- N+.....kladně nabitě částice (kationty)
- N-.....záporně nabitě částice (elektrony, anionty) [12]



Obr. 10 Válcový reaktor při ošetření plazmatem

2.3.1 Vlastnosti (podmínky udržení ideálního plazmatu)

- Kvazineutralita (viz. Kapitola 2.3).
- Lineární rozměry plazmatu l musí být mnohem větší než charakteristická délka elektrostatického odstínění h_D , tzv. Debyova délka ($l \gg h_D$)

$$h_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e}}, \quad (1)$$

kde T_e je teplota elektronů, n_e je koncentrace elektronů, k je Boltzmannova konstanta, ϵ_0 je permitivita vakua a e je náboj elektronu.

- Celkový počet nabitých částic v Debyově kouli (tzv. plazmatický parametr) N_D musí splňovat podmínku

$$N_D \gg I, \quad (2)$$

neboť mechanismus Debyova stínění platí jen tehdy, je-li v Debyově sféře (koule o poloměru h_D) dostatek částic.

$$N_D = \frac{4}{3} \pi h_D^3 n \quad [12]. \quad (3)$$

- Frekvence elektronových flukuačních oscilací plazmatu (tzv. plazmová frekvence) musí být podstatně větší než srážková frekvence [13].

2.3.2 Vznik

Vznik plazmatu je možný v podstatě dvěma základními mechanismy. První možností je zahřívání, ať již chemickou cestou (oxidací - hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací nebo elektromagnetickým polem, je-li plynné prostředí vodivé). Druhou možností pak představují nejrušnější elektrické výboje. V tomto případě je základním mechanismem vzniku elektrického výboje, a tedy i samotného plazmatu, interakce nabitých částic s elektrickým polem. Nabité částice získávají od elektrického pole stejnou energii, která je transformována do jejich kinetické energie [11].

2.3.3 Výskyt

Plazma představuje nejrozšířenější formu materiální hmoty ve vesmíru. Tvoří hvězdy, plynoprachové mlhoviny a další kosmické objekty [11]. Plazma ve vesmíru je v převážné míře mírně silně ionizováno [14]. V pozemských podmínkách se pak s plazmatem běžně setkáváme v podobě blesku, plamenu i u nás exotické polární záře [11]. V našem běžném životě se nejčastěji setkáváme se slabě ionizovaným plazmatem, zejména ve výbojkách (zdroje světla jako jsou zářivky, výbojky na reklamní účely) a plazmových televizích [14].

2.3.4 Druhy plazmatu

Když přihlídneme ke střední energii částic v plazmatu, rozlišujeme vysokoteplotní plazma a nízkoteplotní plazma. Z praktického hlediska považujeme plazma za vysokoteplotní, pokud je střední energie částic větší než 100 eV ($1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$), tomu odpovídá teplota větší než 1 MK. Na základě tohoto kritéria považujeme plazma v experimentech s řízenou termonukleární syntézou za vysokoteplotní a naproti tomu plazma ve výbojkách a plazma používaná v plazmových technologiích se považuje za nízkoteplotní [12, 14].

Za slabě ionizované plazma považujeme to, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabité částice se tedy převážně srážejí s molekulami plynu. Jako silně ionizované plazma označujeme plazma,

ve kterém koncentrace nabitých částic převládá (neutrální molekuly plynu mají zanedbatelnou koncentraci). Zde tedy převažují vzájemné srážky nabitých částic [14].

2.3.5 Procesy v plazmatu

V plazmatu dochází k celé řadě procesů, ať už jsou to srážky elektronů s molekulami, atomy, ionty, nebo srážky molekul, atomů a iontů mezi sebou, stejně tak dochází k velkému množství fotochemických procesů. Může docházet k excitaci, ionizaci, popř. deexcitaci, rekombinaci atd. Typy probíhajících reakcí samozřejmě závisí na energii částic [15].

Tabulka 1 *Procesy probíhající v plazmatu. * - excitovaný stav, m – metastabilní částice, M – libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru [19]*

Srážky elektronů s těžkými částicemi		Srážky mezi těžkými částicemi	
$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace	$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření
$A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	spontánní ionizace	$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami	$AB^* \rightarrow AB$	spontánní deexcitace
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	indukovaná ionizace	$A^* + M \rightarrow A + M$	indukovaná deexcitace („quenching“)
$e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$	disociace molekul	$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace	$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky	$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace	$A + B + M \rightarrow AB^* + M$	třítělesová rekombinace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + 2e^-$	postupná ionizace	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	přenos excitační energie
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů	$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	„pooling“
$e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$	odnímání elektronů	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace		
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace		
$e^- + A^+ + M \rightarrow A + M$	třítělesová rekombinace		

2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES) je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrozličnější typy plazmatu (jak nízkotlaké, tak i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma (neinvasivní metoda) [16]. Optickou emisní spektroskopií používáme ke stanovení složení plazmatu (zde jsme bohužel omezeni pouze na atomy a molekuly, které září) a ke stanovení teploty neutrálního plynu a vibračního rozdělení jednotlivých molekulových stavů, tedy pro určení energetických poměrů ve výboji. Vzhledem ke komplikovanosti molekulárních spekter se ve většině případů omezujeme jen na spektra dvouatomových molekul, která jsou nejjednodušší [17].

Spektrální diagnostické metody využívající měření intenzit molekulových spekter jsou využívány hlavně pro spektra dvouatomových molekul a radikálů. Víceatomové molekuly snadno disociují a celá hierarchie aktivačních energií různých plazmochemických reakcí znesnadňuje správnou interpretaci naměřených hodnot. Pro určení složení plazmatu obvykle využíváme porovnání změřeného spektra se spektry v tabulkách [16].

2.4.1 Optický spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky plazmatu se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopností, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm. V případě emisní spektroskopie pak navíc odpadá nutnost zdroje spojitého záření uvnitř vlastního přístroje [16]. Používají se zejména mřížkové spektrometry [18].

K rozkladu světla se dnes obvykle užívá optických mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm (pro přehledová spektra). Mřížky s hustotou do 1200 čar/mm jsou obvykle vyráběny klasicky (rytím), větší hustoty jsou dosahovány u holografických mřížek (běžně až 5400 čar/mm). Ve starších přístrojích se lze setkat i s různými optickými hranoly podle oblastí spektra. Zde ale není disperze lineární, což komplikuje vyhodnocování spekter. Všechny spektrometry jsou vybaveny vstupní štěrbinou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost přístroje, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do spektrometru [16].

Dalším důležitým prvkem spektrometru je detektor, který převádí optický signál na elektrický. Nejčastěji se používají fotonásobiče a CCD kamera (Charge – Coupled Device). CCD kamera bývá chlazena tekutým dusíkem za účelem potlačení elektronického šumu. Výhoda fotonásobiče je v jeho vyšší rychlosti a větším dynamickém rozsahu ve srovnání s CCD detektorem. Hlavní výhoda CCD je v tom, že snímá větší úsek spektra najednou, až několik desítek nanometrů, tím podstatně zrychluje snímání přehledových spekter [19]. V případě použití fotonásobiče je možné výsledné spektrum zaznamenávat buď pomocí zapisovače na papír nebo u modernějších přístrojů do počítače. Spektrum pořízené CCD detektorem lze zaznamenávat pouze pomocí počítače [16].

2.4.2 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (pohybuje se v řádu ps) rotační teplota v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu. A proto patří k základním charakteristikám plazmatu [15].

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmanova rozdělení

$$N(J) \approx e^{\frac{F_J \cdot hc}{k \cdot T_R}}, \quad (4)$$

kde F_J je rotační energie, N je celkový počet molekul, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota.

Celkový počet molekul nabuzených do rotačního stavu J pak v prvním přiblížení ($F_J = BJ(J+1)$) bude

$$N(J) \approx N \cdot \frac{e^{\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}}{1 + 3e^{\frac{2Bhc}{kT_R}} + 5e^{\frac{6Bhc}{kT_R}} + \dots} = N \frac{hcB}{kT_R} \cdot e^{\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}, \quad (5)$$

kde B je rotační konstanta.

Ve výpočtu jsme nahradili sumu ve jmenovateli integrálem přes J od 0 do ∞ . Intenzita rotační čáry je tedy popsána vztahem:

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{\frac{B'J(J+1)}{kT_R}}, \quad (6)$$

kde C je konstanta stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi při dané teplotě, $I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je intenzita rotační čáry, $S_{J',J''}$ je tzv. síla čáry, R je element matice přechodu.

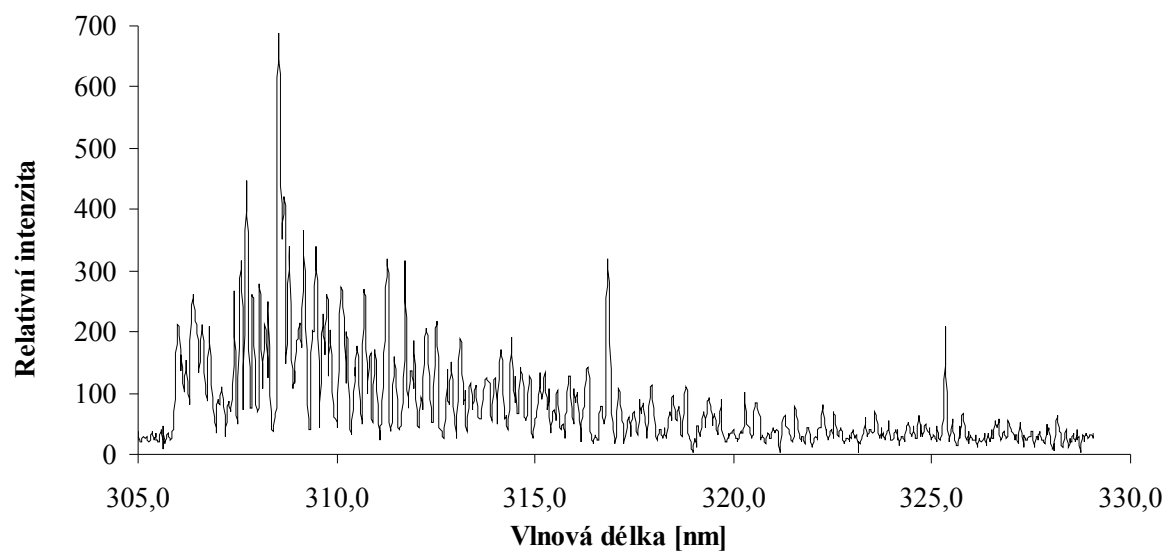
Zlogaritmováním uvedené závislosti pak dostaneme rovnici:

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + konst. \quad (7)$$

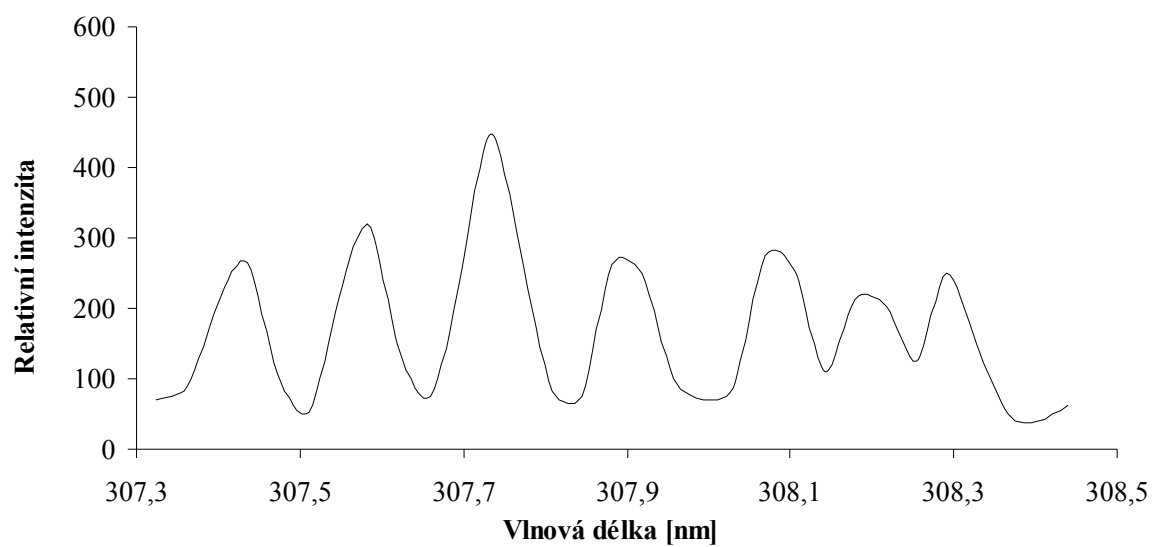
Vynesením této závislosti do grafu jako funkce $F_{J'}$ dostaneme přímku (pyrometrická přímka), z jejíž směrnice lze určit rotační teplotu [17].

V praxi běžně užíváme nejjednodušší formu vyjádření pro faktor $S_{J',J''}$, kdy používáme výraz pro Hundův typ b v případě singletového přechodu pro $A = A' = 0$. V tomto případě $S_{J',J''} = B_v(J'+1)$ pro R-větev a $S_{J',J''} = B_v J'$ pro P-větev. Hodnotu rotačního termu zpravidla aproximujeme pouze prvními členy. Nejčastěji se omezujeme na aproximaci $F_J = J'(J'+1)$, která zpravidla dostačuje vzhledem k přesnosti spektroskopických měření. Pak tedy stačí ze změřených intenzit sestavit graf závislosti $\ln I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ pro R-větev na $J'(J'+1)$. Směrnici této závislosti označíme K . Pak

$$T_R = -\frac{hcB_v'}{Kk}. \quad (8)$$



Obr. 11 *Spektrum OH radikálů*



Obr. 12 *Část spektra OH radikálů, slouží k výpočtu rotační teploty*

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 Broušení vzorků

Abychom dosáhli vhodné drsnosti povrchu vzorků, museli jsme je nejprve obrousit na elektrické brusce s brusnými papíry (Obr.13). Nejprve jsme použili brusný papír 280 (tzn. 280 brusných zrn na čtvereční palec) a poté brusný papír 600. Během broušení byla na papír přiváděna voda. Touto úpravou jsme docílili odstranění nečistot, korozních produktů a zároveň jsme definovali stejnou drsnost povrchu na všech vzorcích, což bylo nezbytné pro vytvoření stejných podmínek koroze pro všechny vzorky. Po obroušení jsme vzorky ošetřili ethanolem a vyfoukali proudem horkého vzduchu. Vzorky jsme uložili do uzavíratelných plastových pytlíků, kde jsme je ponechali až do doby korodování.



Obr. 13 Elektrická bruska

3.1.2 Materiálová charakterizace použitého bronzu

Ve spolupráci s Ing. Martinem Zmrzlým, Ph.D. z Ústavu chemie materiálů FCH VUT v Brně byla provedena analýza zbroušeného vzorku bronzu.

U vzorku bronzu byl proveden metalografický výbrus:

- Broušení (viz. bod 3.1.1).
- Leštění na látkovém kotouči pomocí pasty s mikročásticemi diamantu ($1\mu\text{m}$).
- Leptadlo: $50\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / 100 \text{ ml}$, před leptáním přidáno pár kapek HCl .

Struktura kovového materiálu je po broušení a leštění zakryta tvářenou B-vrstvou. Aby bylo možné strukturu pozorovat, je třeba tuto vrstvu chemicky odstranit – leptáním. Leptací činidlo na povrchu vzorku přednostně napadá energeticky bohatá místa, jako jsou hranice zrn,

fázová rozhraní mezi různými fázemi a místa bohatá na uloženou deformační energii (B-vrstva).

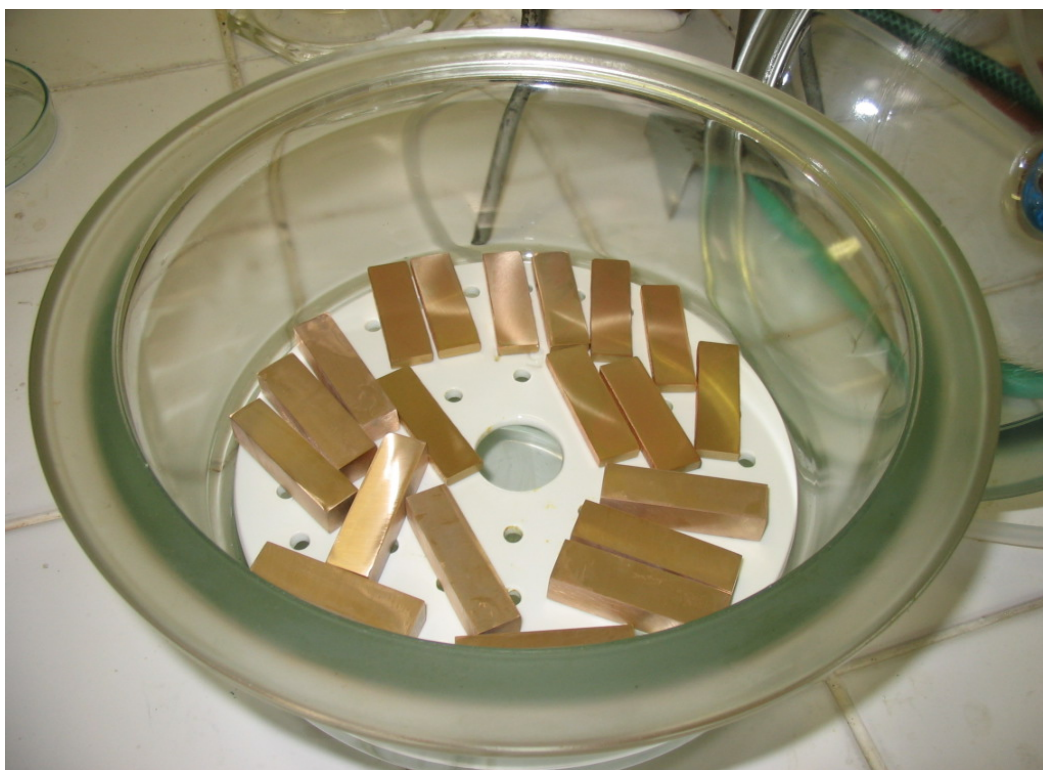
Po výše uvedené úpravě byl vzorek pozorován optickým mikroskopem Zeiss Neochot 21 vybaveným digitálním fotoaparátem a byly pořízeny fotografie zachycující dendritickou strukturu (viz Příloha, Obr. 30) a intermetalické sloučeniny v mezidendritickém prostoru (viz Příloha, Obr. 31).

Celkové vyhodnocení analýzy:

Plošná analýza uvádí, že bronz obsahuje 87,2 % Cu a 12,8 % Sn, což je vysoko nad mezí rozpustnosti cínu v mědi za laboratorní teploty. Matrice je tedy patrně tvořena jemnozrnnou směsí tuhého roztoku α a některé intermetalické sloučeniny (patrně Cu_4Sn). Dle fázového diagramu (viz Příloha, Obr. 32) a pákového pravidla lze určit hmotnostní podíl 87,5% roztoku α a 12,5% Cu_4Sn . Složení mezidendritické hmoty odpovídá intermetalické sloučenině Cu_4Sn a přibližně 1 μm velkým částicím olova (slitina je tedy ve skutečnosti třífázová). Lze tedy říci, že při odlití tohoto bronzu zůstala zachována metastabilní (pod 320 °C) intermetalická sloučenina.

3.1.3 Tvorba korozní vrstvy

Vzorky jsme vytáhli z pytlíků, ve kterých zůstali po obroušení, aby se nemohla vytvořit korozní vrstva. Do Petriho misky jsme nalili 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, vložili ji na dno exsikátoru a na keramické síto jsme umístili vzorky (Obr. 14). Exsikátor jsme umístili do skříně, aby byl ve tmě a při pokojové teplotě a tak jsme ho ponechali po dobu 31 dní (viz Příloha, Obr. 33). Vzniklou kompaktní tmavou korozní vrstvu jsme ještě přímo pokapali kyselinou chlorovodíkovou (viz Příloha, Obr. 34) a vzorky jsme nechali po dobu jednoho týdne znovu korodovat.



Obr. 14 Exsikátor se vzorky

3.2 Redukce plazmatem

3.2.1 Popis aparatury

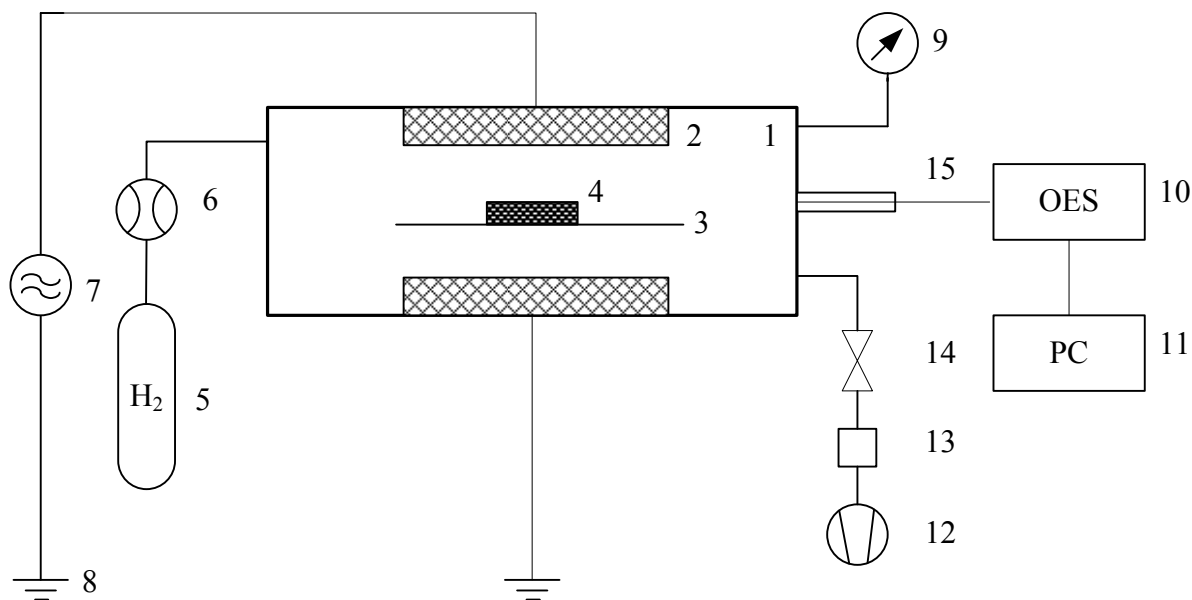
Samotná plazmochemická redukce korozní vrstvy probíhá ve válcovém reaktoru z křemenného skla o vnitřním průměru 10 cm a délce 90 cm, na kterém jsou vnější válcové elektrody vyrobené z mědi. Ty jsou umístěny naproti sobě a upevněny pomocí skleněného vlákna. Z vf generátoru (CESAR 136, 13,54 MHz, 600 W, Dressler) je přes impedanční přizpůsobovací člen přiváděno vysokofrekvenční napětí na horní elektrodu, spodní elektroda je spojena se zemněným pólem vf generátoru. Mezi elektrodami je skleněný držák, na kterém je umístěn zkorodovaný vzorek.

Přes elektromagnetický a kulový ventil je reaktor připojen k rotační olejové vývěvě. Kulovým ventilem je možno regulovat tlak v reaktoru, který je snímán manometrem (max. tlak 10 torr, typ kapacitron, CRT 90, Leybold Vakuum GmbH).

Optickým emisním spektrometrem (JOBIN YVON, TRIAX 550) s detektorem (1024 x 256 pixelů, chlazený kapalným dusíkem) jsou během plazmochemické redukce sledována spektra OH⁻ radikálů.

Světelný signál do spektrometru přivádí optický kabel (délka 3 m, vstupní apertura 1,57 mm), který je držákem připevněn k čelnímu okénku z křemenného skla. Optické vlákno je složeno ze svazku tenkých vláken (průměr 50 μm), kolem kterých je polypropylenová izolace a soudržnost zajišťuje kovová spirála.

Podmínky plazmochemické redukce byly během experimentů měněny a jsou uvedeny u výsledků jednotlivých vzorků.



Obr. 15 Aparatura pro plazmochemickou redukci: 1 – válcový reaktor z křemenného skla, 2 – vnější měděné elektrody, 3 – skleněný rošt, 4 – vzorek, 5 – láhev s vodíkem, 6 – regulátor hmotnostního průtoku, 7 – generátor vf napětí s impedančním přizpůsobovacím členem, 8 – uzemnění, 9 – manometr, 10 – optický emisní spektrometr, 11 – počítač, 12 – rotační olejová vývěva, 13 – elektromagnetický ventil, 14 – kulový vakuový ventil, 15 – optické vlákno

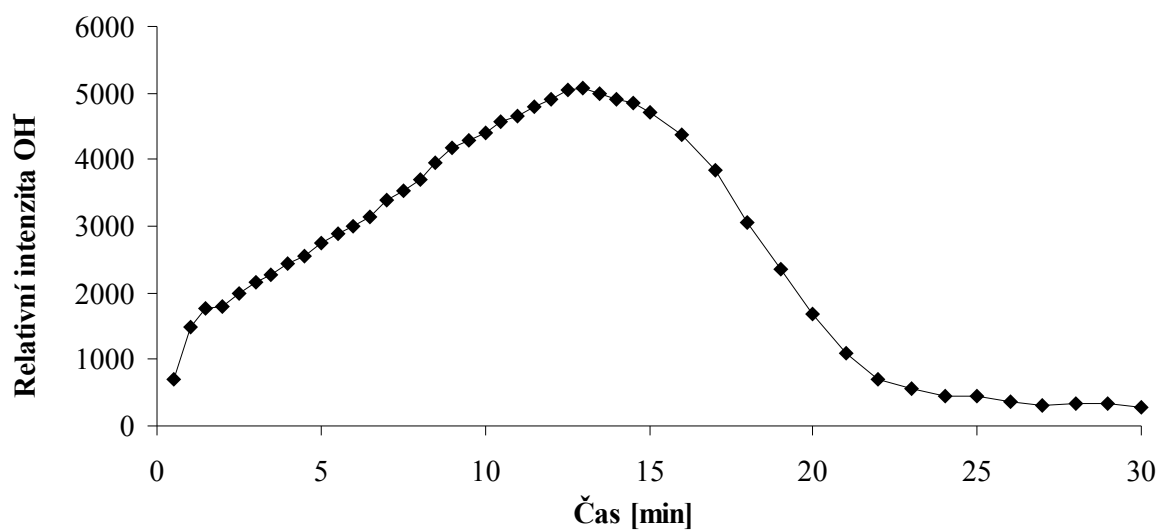
Tabulka 2 *Přehled podmínek plazmochemického ošetření*

Vzorek	Generování plazmatu	Výkon [W]	Čas [min]	Rotační teplota [K]
1	pulzní 25 %	250	30	450 ± 60
2	pulzní 25 %	200	30	430 ± 50
3	pulzní 25 %	100	30	420 ± 50
4	pulzní 25 %	50	74	420 ± 60
5	pulzní 10 %	300	50	420 ± 50
6	pulzní 10 %	200	54	460 ± 60
7	kontinuální	50	23	500 ± 60

Grafy závislostí rotačních teplot na čase zde nejsou uvedeny, v Tabulce č. 2 jsou pouze shrnuty průměrné hodnoty rotačních hodnot i s chybami měření. Je patrné, že průměrná rotační teplota mírně roste s rostoucím středním výkonem. Chyby jednotlivých měření rotačních teplot jsou však dost velké a proto je tento trend málo průkazný.

4 VÝSLEDKY

4.1 Vzorek 1 - 250 W, pulzní režim (25 %)



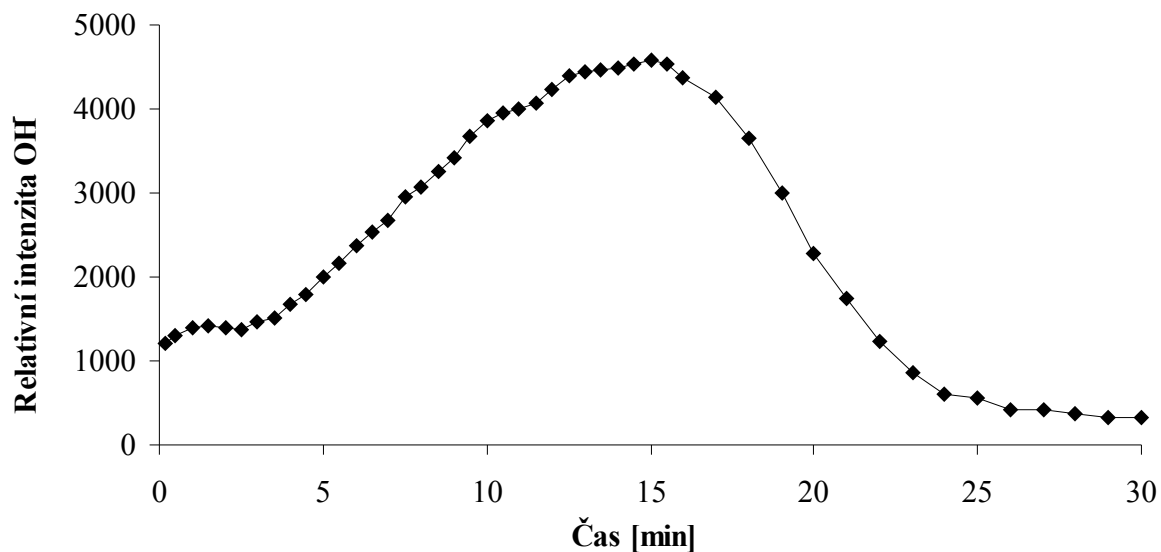
Obr. 16 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 1



Obr. 17 Vzorek 1 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

U vzorku č. 1 byla redukce provedena úspěšně, z Obr. 17 je patrné, že korozní produkty samovolně odpadávaly. Pomalý nárůst relativní intenzity OH⁻ radikálů byl zapříčiněn tím, že redukce probíhala ve studené aparatuře a postupně docházelo k jejímu zahřívání.

4.2 Vzorek 2 - 200 W, pulzní režim (25 %)



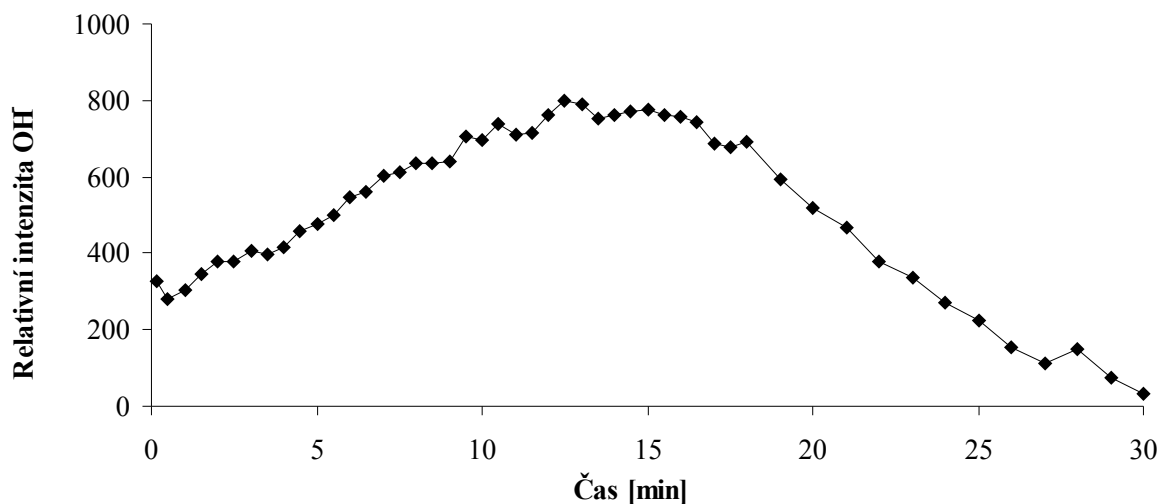
Obr. 18 *Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 2*



Obr. 19 *Vzorek 2 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)*

Vzorek č. 2 byl ošetřován při velmi podobných podmínkách, jako vzorek č. 1. Rozdíl byl pouze ve výkonu, což se taky projevilo v grafu, kdy doba dosažení maxima relativní intenzity OH⁻ radikálů byla u vzorku s menším výkonem delší. Zřejmě tedy k redukčnímu procesu dochází pomaleji.

4.3 Vzorek 3 - 100 W, pulzní režim (25 %)



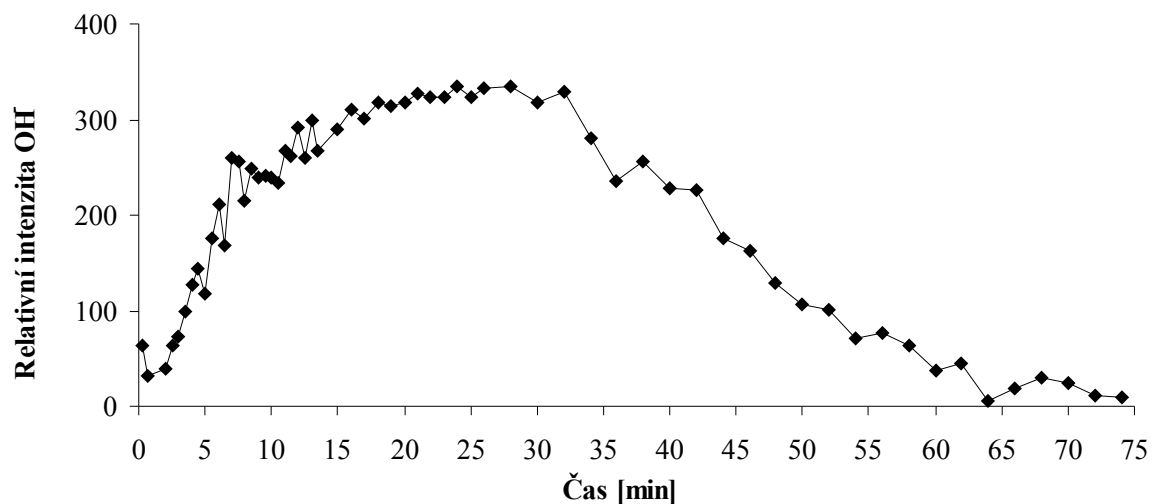
Obr. 20 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 3



Obr. 21 Vzorek 3 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

Vrstva korozních produktů byla u vzorku č. 3 nepravidelná. Zatímco na okrajích bylo patrné zvětšení této vrstvy, ve středu plochy vzorku bylo korozních produktů méně. Ze vzorku č. 3 byla nejhůře odstranitelná koroze. Musela být použita kovová špachtle. Zřejmě se nepodařilo dosáhnout dostatečné redukce korozní vrstvy, protože u vzorku č. 4 byl zvolen poloviční výkon, doba ošetření byla více než dvojnásobná a koroze byla lehce odstranitelná.

4.4 Vzorek 4 - 50 W, pulzní režim (25 %)



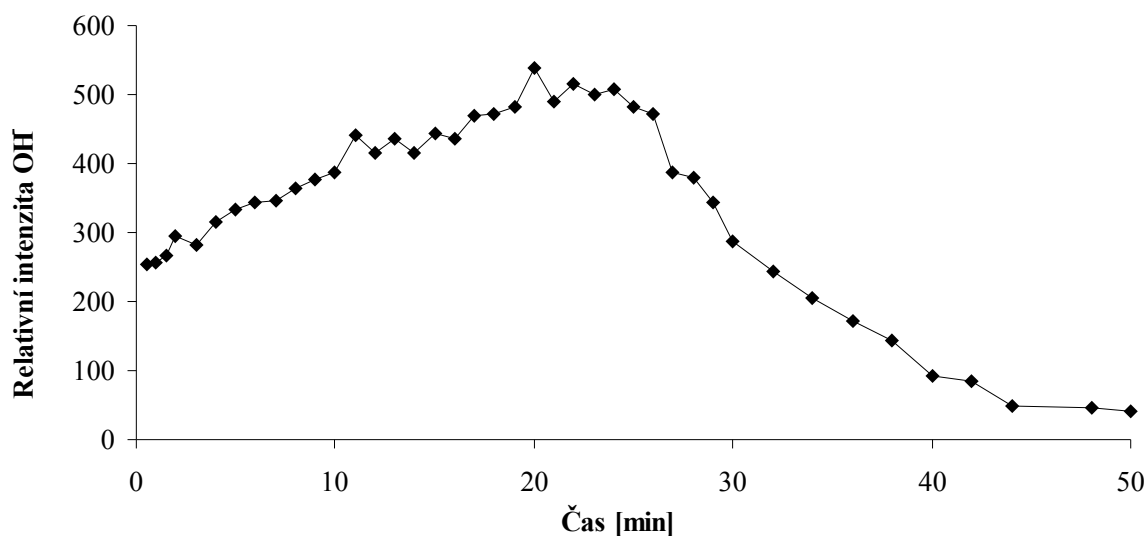
Obr. 22 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 4



Obr. 23 Vzorek 4 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

Vzorek č. 4 byl ošetřován nejdelší dobu – 74 minut, což lze vysvětlit volbou nejnižší hodnoty výkonu a pulzního režimu 25 %. Místa se slabší vrstvou korozních produktů se po redukci nijak nelišila od míst, na kterých bylo před ošetřením korozních produktů více.

4.5 Vzorek 5 – 300 W, pulzní režim (10 %)



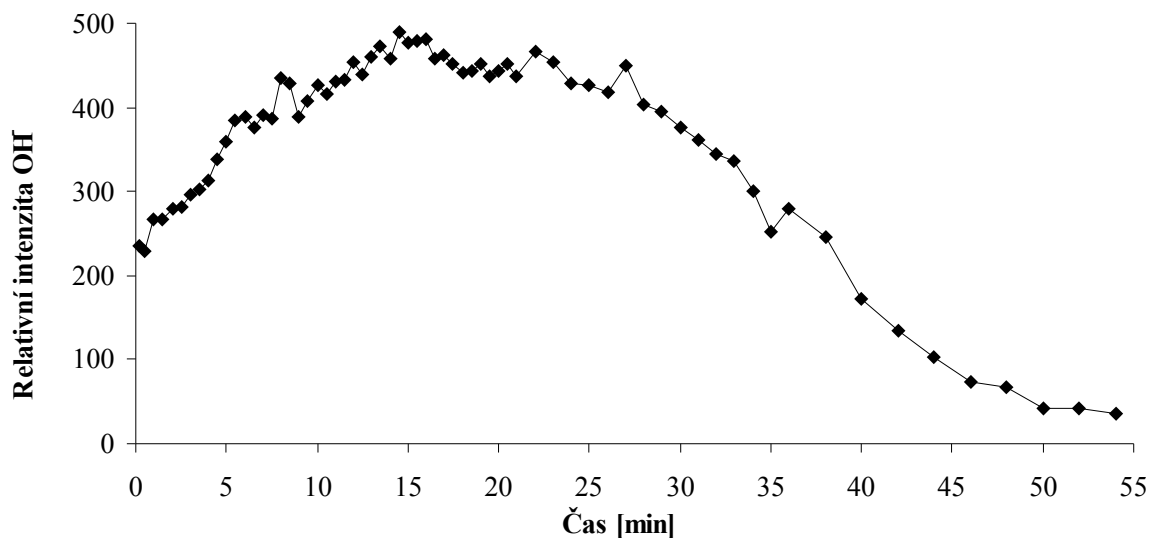
Obr. 24 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 5



Obr. 25 Vzorek 5 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

Na základě předchozích výsledků, kdy se podařilo redukovat i s poměrně malou střední energií, byla realizována další sada měření se střídou 10% a s různou hodnotou výkonu během pulzu. U obou vzorků se podařilo dosáhnout odbourání koroze, ale u nižšího výkonu ne úplného. Je tedy vidět, že bude třeba upravit dříve navržený model, kdy ukončit plazmatické opracování, protože u pulzního výboje zřejmě neposkytuje dostatečně relevantní výsledek.

4.6 Vzorek 6 – 200 W, pulzní režim (10 %)



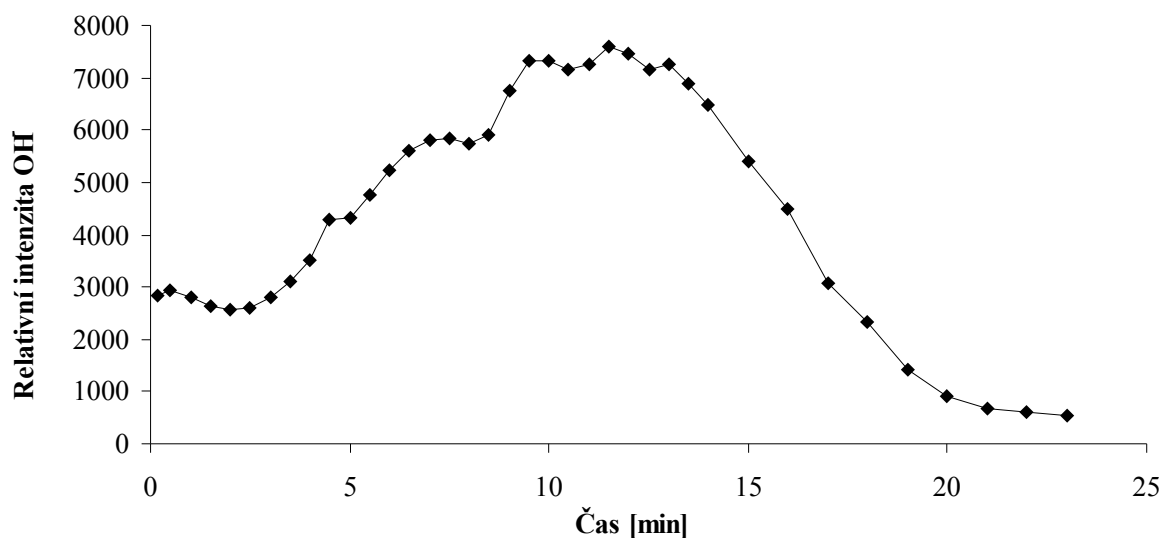
Obr. 26 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 6



Obr. 27 Vzorek 6 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

Vytvořená vrstva korozních produktů byla u vzorku č. 6 velmi nepravidelná a v porovnání s ostatními vzorky tenčí. Vzorek č. 2 byl ošetřován při stejném výkonu, ale při pulzním režimu 25 %, což se projevilo ve zkrácení doby ošetření přibližně na polovinu a snadnějším odstranění korozních produktů.

4.7 Vzorek 7 - 50 W, kontinuální režim



Obr. 28 Graf závislosti relativní intenzity OH na čase, vzorek 7



Obr. 29 Vzorek 7 před plazmochemickým ošetřením (vlevo) a po plazmochemickém ošetření (vpravo)

U vzorku č. 7 byla pozorována nejmenší soudržnost ošetřené korozní vrstvy, která ihned po vytažení z reaktoru samovolně odpadávala. Na tento jediný vzorek byl aplikován kontinuální režim, v porovnání se vzorkem č. 4 (stejný výkon, ale pulzní režim 25 %) se doba ošetření zkrátila na třetinu. Měření v kontinuálním režimu bylo provedeno pouze jako referenční, hlavním cílem práce bylo studium redukce v pulzním režimu.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo seznámení se s principem plazmochemické redukce a experimentálním zařízením, příprava modelových vzorků korozních vrstev a studium vlivu podmínek výboje na proces redukce a jeho monitorování.

Aby mohlo být aplikováno plazmochemické ošetření, bylo nutné připravit modelové korozní vrstvy. Byly použity bronzové kvádry o hmotnosti cca 80 g, u kterých bylo nejprve nutné připravit povrch definované drsnosti. K obroušení na elektrické brusce byl nejprve použit brusný papír 280 (tzn. 280 brusných zrn na čtvereční palec) a poté brusný papír 600. Vzorky byly následně opláchnuty v ethanolu, osušeny horkým vzduchem a uloženy do uzavíratelných plastových pytlíků. Pro tvorbu korozní vrstvy bylo použito 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, která byla nalita do Petriho misky a umístěna na dno exsikátoru. Na děrovaný keramický rošt nad Petriho miskou byly umístěny vzorky. Exsikátor byl uzavřen a po dobu 31 dní byl ponechán ve tmě. Vytvořená korozní vrstva vykazovala kompaktní strukturu tmavě hnědé až černé barvy. Zkorodované vzorky byly následně pokapány kyselinou chlorovodíkovou a opět uloženy na týden do tmy. Nově vytvořená korozní vrstva se výrazně lišila od původní a to jak strukturou, tak barvou. Zbarvení bylo sytě zelené a okem dobře viditelná krystalická struktura.

Uměle vytvořená korozní vrstva se lišila pouze v ploše pokrytí povrchu vzorku, barva a struktura byla přibližně stejná. U vzorků č. 2 a 4 byly pozorovatelné drobné ostrůvky, na kterých byla vrstva koroze slabší než v ostatních místech. U vzorků č. 3 a 7 bylo patrné zesílení na okrajích, které bylo pravděpodobně způsobeno při přímém nanášení kyseliny chlorovodíkové.

Zkorodované vzorky byly vystaveny účinkům nízkotlakého, nízkoteplotního vodíkového plazmatu. Pomocí optické emisní spektroskopie byly snímány relativní intenzity OH^- radikálů v rozmezí 290 – 330 nm. Doba ošetření se lišila u všech vzorků, protože redukce byla považována za ukončenou při poklesu relativní intenzity OH^- radikálů na 1/10 původní hodnoty.

Po vytažení z reaktoru byly všechny vzorky tmavě černé a až po ponechání na vzduchu se jejich barva změnila na světle zelenou, na některých místech s odstíny světle žluté až bílé. Na skleněný držák, na kterém byly umístěny vzorky během plazmochemického ošetření, a na vnitřní část aparatury se nadeponoval cín (tzv. tvorba zrcátek), který byl vždy před dalším použitím aparatury i držáku odstraněn. K nadeponování docházelo zejména u ošetřování, u kterých byly nastaveny vyšší výkony.

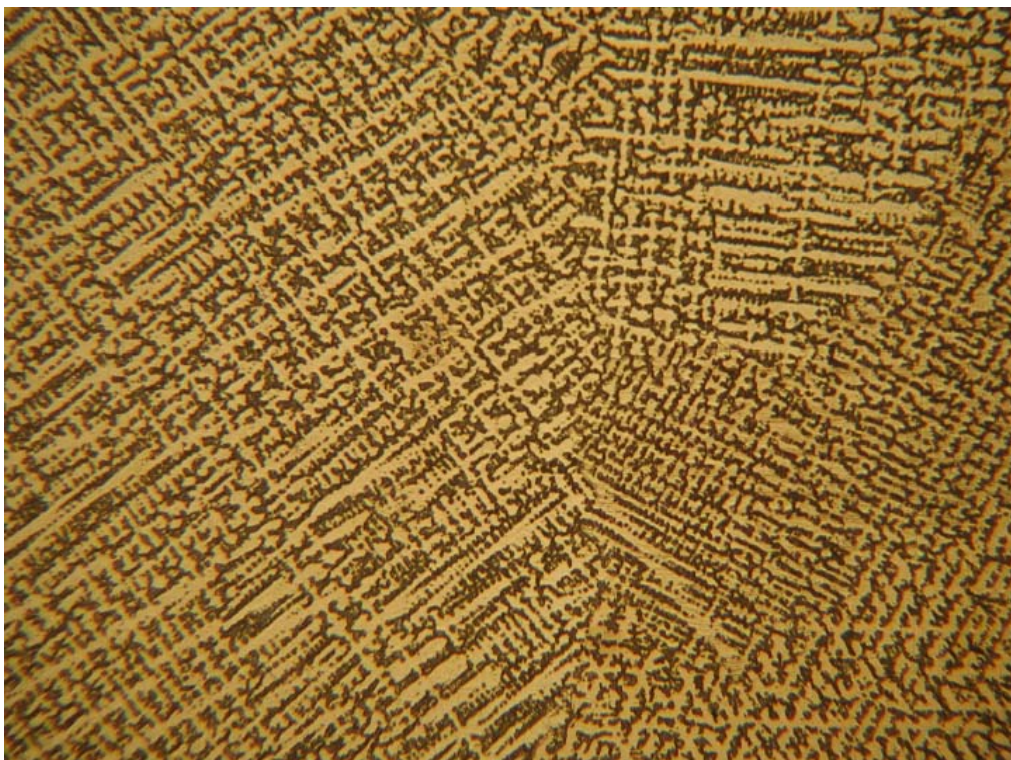
Pro každý vzorek byly vybrány jiné hodnoty výkonu (50 – 300 W) a způsob generování plazmatu (pulzní režim se střídou 10 % nebo 25 %, kontinuální režim). Doba ošetření se pohybovala od 30 do 74 minut. Nárůst maximální hodnoty relativní intenzity OH^- radikálů byl ve všech případech pozvolný a většinou nastal kolem 10 – 15 minut. U vzorků č. 1 a 7 korozní produkty po ošetření samovolně odpadávaly a na jejich úplné odstranění nebylo zapotřebí použít téměř žádnou sílu. Opačný efekt nastal u vzorku č. 3, kde musela být k odstranění použita kovová špachtle.

Pro lepší pochopení dějů probíhajících při redukci korozních produktů by bylo výhodné zjistit přesné materiálové složení vzorků před a také po plazmochemickém ošetření. To je možné pomocí analytických metod, kterou je například elektronová mikroanalýza (EDS). V budoucnu je nezbytná optimalizace podmínek tak, aby proces redukce byl vhodný k použití reálných archeologických artefaktů.

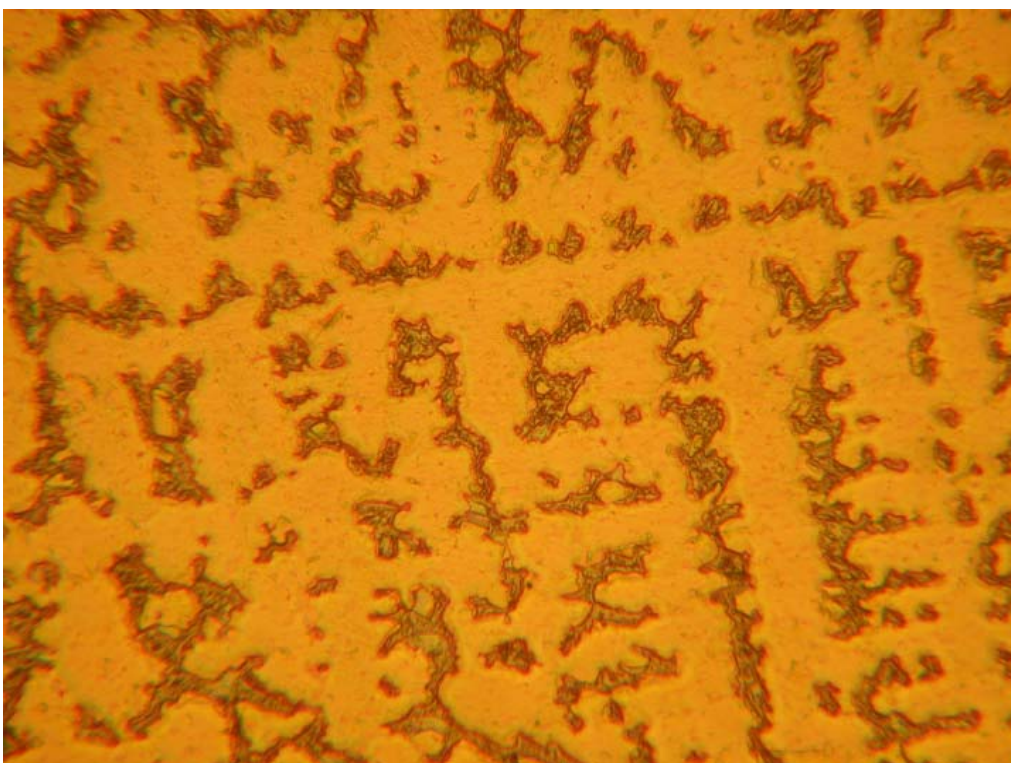
6 LITERATURA

- [1] Rašková, Z.: *Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů*, In *Zpravodaj České vakuové společnosti*, Česká vakuová společnost Praha 2006.
- [2] *Koroze* [online], Wikipedie, Otevřená encyklopedie, [cit. 2009-03-18], dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Koroze>>.
- [3] Vojtěch, D. a kolektiv: *Kovové konstrukční materiály II*, VŠCHT Praha, 1999, 260 s, ISBN 80-7080-350-9.
- [4] Vojtěch D.: *Kovové materiály*, VŠCHT Praha, 2006, 185 s, ISBN 80-7080-600-1.
- [5] *Patina* [online], Měď Povrly, [cit. 2009 03-17], dostupné z: <<http://www.medpovrly.cz/Default.aspx?CatID=140>>.
- [6] Tulka, J.: *Povrchové úpravy materiálů*, oficiální výukový materiál do předmětu Povrchové úpravy materiálů, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2009.
- [7] Novák, P.: *Druhy koroze kovů* [online], Studijní materiál Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha, [cit. 2009 03-17], dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/aki/kom_49/49_75_82.pdf>
- [8] *Koroze* [online], Studijní materiál Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně, [cit. 2009-03 17], dostupné z: <http://147.229.68.79/uete/predmety/SKLM/koroze.pdf>.
- [9] Bartoníček, R. a kolektiv: *Koroze a protikorozní ochrana kovů*, Academia Praha, 1966,
- [10] Povolný, D. „*Plazma* [online], On-line verze měsíčníku Masarykovy univerzity, [cit. 2009 05-10], dostupné z: <http://info.muni.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=1147&Itemid=99>.
- [11] Krčma, F.: *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*, In *Zpravodaj České vakuové společnosti*, Česká vakuová společnost Praha 2006.
- [12] Kozáková, Z.: *Plazmochemie I*, oficiální výukový materiál do předmětu Plazmochemie I, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2009.
- [13] Janča, J. a kolektiv.: *Fyzika plazmatu I*, PřF MU Brno 2003.
- [14] Martišovits, V.: *Základy fyziky plazmy*, UK Bratislava, 2006, 192 s, ISBN 80 223 1983-X.
- [15] Rašková, Z.: *Optická emisní spektroskopie plazmové konzervace archeologických nálezů*, Brno, Diplomová práce na FCH VUT Brno, 2001, 82 s, vedoucí diplomové práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [16] Krčma, F.: *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, oficiální výukový materiál do předmětu Praktikum z plazmochemie, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2009.
- [17] Krčma, F.: *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, In *Sborník Letní školy vakuové fyziky*, Bystrianská dolina 1999.
- [18] Krčma, F., Slavíček, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*, Zpravodaj České Vakuové Společnosti – In *Sborník Letní školy vakuové techniky*, Malá Morávka 2005.
- [19] Zemánek, N.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi*, Brno, Diplomová práce na FCH VUT Brno, 2008, 100 s, vedoucí diplomové práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [20] Shim J.H., Phase Diagrams [online], 1996, [cit. 2009 05-10]. dostupné z: <<http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn.html>>.

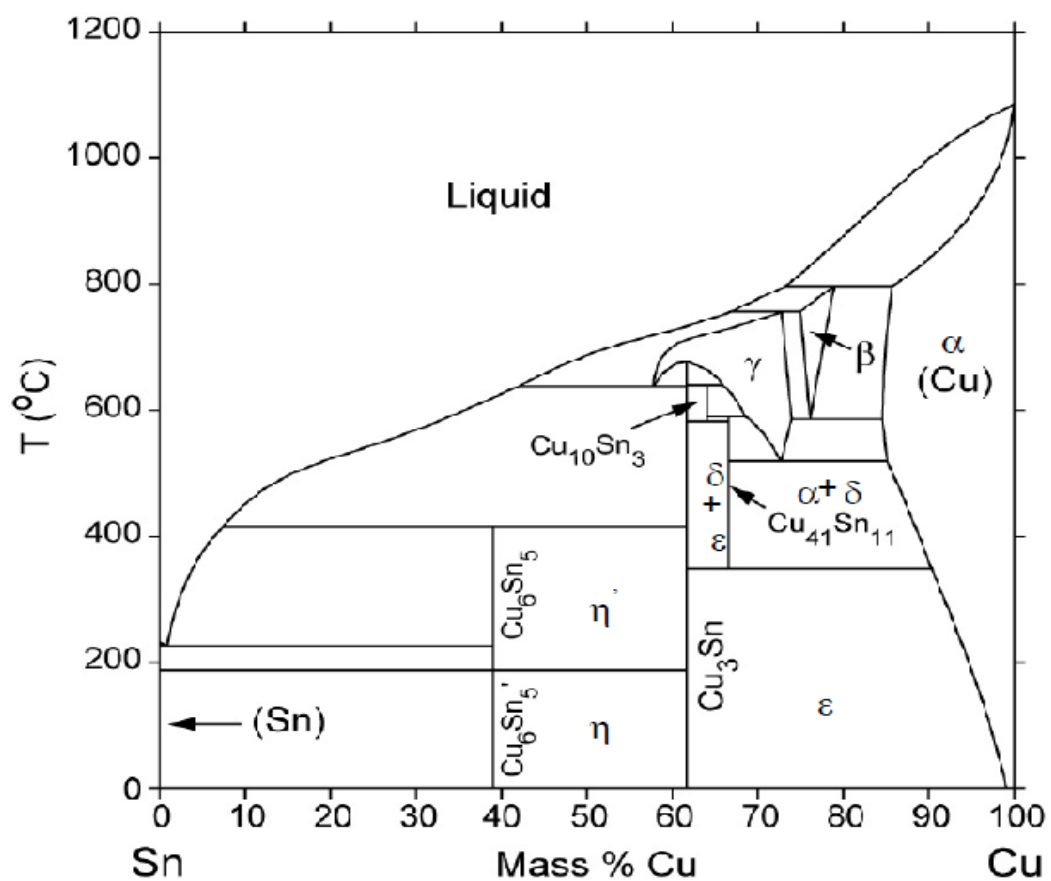
7 PŘÍLOHY



Obr. 30 Detail dvoufázové struktury použitého vzorku bronzu – dendritická struktura, zvětšeno 100 x (Neochot 21) [19]



Obr. 31 Detail dvoufázové struktury použitého vzorku bronzu – dendritická matrice a intermetalické sloučeniny v mezidendritickém prostoru, zvětšeno 400 x (Neochot 21) [19]



Obr. 32 Fázový diagram bronzu [20]



Obr. 33 Vzorky po zkorodování



Obr. 34 *Nanášení kyseliny chlorovodíkové na již zkorodované vzorky*